

C) WPI / DERWENT
AN - 1978-83305A [25]
PR - JP19770032060 19770325
TI - Condensation-resistant coating material for glass etc. -
comprises water soluble or dispersible crosslinked
polysaccharide macromolecular cpd.
IW - CONDENSATION RESISTANCE COATING MATERIAL GLASS COMPRISE
WATER SOLUBLE DISPERSE CROSSLINK POLYSACCHARIDE MACROMOLECULAR
COMPOUND
PA - (SUMB) SUMITOMO BAKELITE CO
PN - JP53118285 A 19781016 DW197846 000pp
IC - B05D5/00 ; C03C17/32 ; C08J7/04 ; C09K3/18
AB - J53118285 Condensn. resistant compsn. comprises an aq. soln. or
dispersion contg. a water dispersible, crosslinked
polysaccharide macromolecule substance having film forming
ability as its main component. The compsn. forms a hydrophilic and
water resisting coat thus having an antidiim effect as well as
durability.
- Since the viscosity of the soln. is low, relatively conc. soln. can be
obtd., and a thick film can be formed. The compsn. is easy to apply
by spraying. It shows good chemical-resisting property, and can be
applied to the surfaces of glass, polychlorovinyl, PMMA etc., or
metals. Since the coating is hydrophilic and crosslinked, the
surface does not become charged with static electricity and is less
sticky. This compsn. can be removed with hot water if it is required.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-118285

(43)Date of publication of application : 16.10.1978

(51)Int.Cl. C09K 3/18
// B05D 5/00
C03C 17/32
C08J 7/04

(21)Application number : 52-032060 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1977 (72)Inventor : NAKATSUKA RYUZO
ITO YOZO
SUZUKI SETSUO
FUNATSU EIJI

(54) ANTI-FROSTING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an anti-frosting agent composition having film-forming ability as well as anti-frosting effect and durability, and being excellent in compatibility with the surface of various materials and contactness, by applying crosslinking and solubilization treatment on the base of a water-soluble polysaccharide type high molecular substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—118285

⑪Int. Cl.² 識別記号

C 09 K 3/18 //
B 05 D 5/00
C 03 C 17/32
C 08 J 7/04

⑫日本分類

13(9) E 4
21 B 32
25(5) K 111

府内整理番号

6575—4A
7106—41
6365—47

⑬公開 昭和53年(1978)10月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④疊り防止剤組成物

②特 願 昭52—32060

②出 願 昭52(1977)3月25日

⑦発明者 中塚隆三

横浜市港南区下永谷町1609—29

9

同 伊東洋三

横浜市南区六ツ川1—2

⑦発明者 鈴木節夫

横浜市旭区市沢町957—6

同 船津栄二

横浜市戸塚区平戸町1492

⑦出願人 住友ペークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2

番2号

明細書

1. 発明の名称

疊り防止剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性を有する多糖又は変性多糖系高分子物質に對し、2価又は2価以上の低分子アルデヒド系化合物による架橋に伴う水不溶化処理、及びアンモニア又は揮発性アミン類による可溶化処理を逐次施した分散性架橋型多糖系高分子物質を主成分として含む水性分散液からなることを特徴とする耐久性のよい皮膜タイプの疊り、結露防止剤組成物。

(2) 水溶性を有する多糖又は変性多糖系高分子物質はでんぶん系又はセルロース系のものである特許請求の範囲第(1)項記載の疊り、結露防止剤組成物。

(3) 挥発性アミン類は脂肪族低級第1アミン又は第2アミンである特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の疊り、結露防止剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塗膜形成能を有する分散性架橋型多糖系高分子物質を主成分として含有する分散液ま

たは溶液から成ることを特徴とする疊り防止剤、結露防止剤組成物に関するものである。

從来空気中の水蒸気が低温物体表面に凝縮することにより生ずる、所謂結露、汗かき、疊り等を防止することは多塵多湿、温度変化の著しい我が國のような環境下では切に要求されて来た。その方法の一つとして從来からその吸水性を利用したシリコン系樹脂を含む溶液が多く用いられ、各種交通機関の窓、居住室の窓、ショーウィンドウの窓、ゴーグル等のスポーツ用品等の透明性の要求される物体表面、台所、風呂場等の多湿条件下の壁面等に塗布されて用いられて来た。しかしながらこれら吸水性を利用したタイプの疊り防止剤は、本来極端に吸水性のものであるため均一な塗膜が得難い、その効果は短期間のものである。水分の呼吸性がないため吸水性であっても大きな水滴が付着するのみで結露は防止出来ず、所謂疊りは防止出来ても結露は防止することが出来ない。塗布に際して有機溶剤が必要となる場合が多く、火災、健康上の問題を生じ易い、価格的に高価である等の問題が多く、用途は限られたものである。

一方において親水性界面活性剤水溶液若しくはエマルジョンを用いんとする試みも多く、一部市販されているが、皮膜形成能がないため長期間の効果がなく、比較的親水性表面を有する種類のプラスチックの表面でさえ塗布できないといった欠点を有していた。

更に皮膜形成能を有するポリビニルアルコール、ポリアルキレングライコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリヒドロキシエチル化メタアクリレート等の水溶性高分子も防腐、防結露効果を示すことは知られているが、これらは水溶液粘度が高いために塗布し難い、呼吸性が小さく塗布した場合の塗膜が乾燥しすぎると干割れ、剥離を生じ、逆に高湿度下ではべたつきや糸ひきをおこしやすいといった欠点を有していた。

一方直鎖状多糖または蛋白構造よりなり、水溶性で、かつ塗膜形成能を有する未変性または変性天然高分子化合物塗膜は着じるしい着り防止、結露防止能を有するものであるが、乾燥くりかえしの過酷な条件では耐久性が劣るものであった。

更に得られた塗膜の耐久、耐湿、耐水性を若干

向上せしめる目的で水不溶化処理を施すとともに行われているが、若干防湿能力は低下し、表面のための有機溶媒が必要となるといった欠点は生じるのが問題であった。

例えばこのような方法としてアセチル化処理、有機酸、無機酸によるエステル化処理、アルキル化及びアリール化処理、シアノエチル化処理、アミノアルキル化処理、イソシアナート処理、アセタール処理等があるが何れも不十分であった。

本発明者らは上述のような従来考えられてきたものの欠点を克服すべく種々の素材につき検討を加えたところ、水溶性の変性多糖系の天然高分子をベースに架橋化及び可溶化処理を施したもののが特に優れていることに注目し種々検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は塗膜形成能を有する水分親性架橋型多糖系高分子物質を主成分として含む溶液または分散液よりなる防腐、防結露剤組成物であり、以下の如き特徴を有するものである。

(1) 耐水性かつ親水性の皮膜形成能を有する高分子物質であるため従来のものに比較して防湿効果と

その耐久性とが両立している。

(2) 溶液粘度が低いため比較的高濃度溶液が得られ從って厚い塗膜を得ることが出来るとか、スプレーし易いとかの特徴を有する。

(3) 変性多糖系物質であるため分子内に親水性の官能基が存在するため、種々の物質の表面とのなじみ、密着性が抜群であり、しかも乾燥時硬化が進行して耐水接着性も著しく向上し、ガラス表面のみに限らず、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタアクリレート等の比較的の極性を有するプラスチックシート、フィルムまたは金属面等への塗布も可能である。

(4) 耐薬品性に優れているため溶剤等で該塗布表面をふいても塗膜がとれない。

(5) 親水性塗膜であるため表面の帯電性がなく、かつ架橋タイプで粘着性が少なく、どみの附着が少ない。

(6) 呼吸性を有しているため低温時の剥離、高湿度のべたつきが少ない。また架橋タイプであるので乾燥くりかえしに対しても効力の持続性が大きい。

(7) 寒すれば熱水で拭い取ることが出来る。

以下に本発明の詳細につき述べる。

本発明に使用される多糖構造を有し塗膜形成能を有する天然系高分子化合物は、木質系のセルロース、デンプン系のアミロース、海藻より得られるアルギン酸塩、デン粉を原料として酵素もしくは微生物菌体の合成より得られるカーボラン、ブルラン、デキストラン、マンガン等である。

しかしながらカーボラン、ブルラン、デキストラン、アルギン酸塩等は水溶性であるがセルロース、アミロース等はそのままの状態では冷水不溶であり、実際の使用にあたっては何らかの形の化学的親水化のための変性が必要である。即ちセルロース、アミロースの場合の化学的親水処理としてメチルエーテル化、カルボキシメチルエーテル化、ヒドロキシメチルエーテル化等が有効な方法であり、一般的なデンプン、セルロースの水溶化のための変性方法はすべて利用可能である。

即ち、本発明にはでんぶん、セルロースを変性して水溶化した変性タイプのものが、架橋化処理並びに可溶化処理を行った際に良好な性能のものが得られるので好ましい。

本発明に用いる低分子架橋剤としては、2価基性酸またはその無水物類、2価アルコール類またはオキシラン系化合物、ジイソシアート類、アクリル酸モノマー、アクリルアミドモノマー、エビハロビドリン、ジアルデヒド類、不飽和アルデヒド類、アミノカルボン酸類またはラクタム類、オキシカルボン酸またはラクトン類等のように1分子中に2ヶの官能基を有するもの、または乗すれば1分子中に3ヶ以上の官能基を有するものが望ましい。

本発明に於いてはグリオキザル、グルタルアルデヒド等のような2価のアルデヒドは水溶性多糖系高分子を一旦水不溶化させても揮発性塩基による可溶化が容易であり、更にガラス、金属等の面上に塗布した時に再び不溶化し易い特性があるので特に好ましいものである。水性溶液中に於いて架橋剤のアルデヒド基は多糖の水酸基とアセタール化反応またはヘミアセタール化反応により結合し、また多糖の末端のアルデヒド基との反応により結合する。

この場合タンニン酸のようなポリフェノール系

化合物を少量補助的に配合しても耐久性をより一層向上させることが可能である。

一般に低分子架橋剤の作用は何れも略々類似したものであり、水性溶液中に溶解している多糖系高分子を一部分子内環化や分子間架橋を部分的にひきおこし僅かに水性溶液に不溶化せんとするものである。但し架橋の程度は高くなり過ぎると防護性（即ち吸水性）が著しく劣化するので望ましくない。

本発明に用いる揮発性塩基としてはアンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノエチルアミン等の低級第1アン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン等の低級第2アミンが適当である。これらは低分子架橋剤の作用で一旦僅かに水不溶化された多糖系高分子物質の反応液に添加し反応させることにより、再び水に可溶化、可分散化する作用を有するものである。しかも、このようにして得られた水分散性架橋型多糖系高分子は水性分散液としても安定であり、室温貯蔵中に老化して沈殿物

を析出するようなことはない。また著しく着色することもない。

しかし、このような水性溶液をガラス、金属等の面上に塗布すると吸水性の大きな、無色透明の密着性のよいフィルムを形成し、上記塩基が揮発するにつれて生成した膜の耐水性が著しく向上する。

即ち、本発明の水分散性架橋型多糖系高分子の水性溶液は貯藏性、防護性（即ち吸水性）、耐久性（即ち耐水性、密着性）のそれぞれ相反する特性間のバランスが良好に保たれている点に利点がある。

更に本発明に用いられる溶剤としては水が望ましいが、水以外の溶剤も処理物の溶解性、被着体の表面物性を考慮して適宜選択出来るし、被着体表面となじみ、溶剤の乾燥速度の向上等を目的に、水と有機溶剤との混合溶媒の使用も望ましい。このような方法はプラスチック表面を処理する場合に有効な方法である。また他水溶性高分子物を補助的に使用するとか、界面活性剤を併用し均一塗膜形成能を附与するとかの方法も自由に使用することが出来る方法である。

水分散性架橋型多糖系高分子の溶液濃度は、目的により低濃度から高濃度の自由な範囲で選択出来るが塗布作業性の面から自ずと使用する高分子物により最適濃度範囲が存在する。

またこれらの天然物もしくは天然物類似品は、保存期間中の腐敗の問題が懸念されるが、このような場合防腐剤を併用すればよい。

以下実施例につき述べる。

実施例 1

重合度300の分離アミロースを常法によりヒドロキシエチル化し、ヒドロキシエチル化度0.3のヒドロキシエチル化アミロースを得た。このものは完全に水に溶けこれより得られた塗膜は完全に透明なものである。

得られたヒドロキシエチル化アミロースを用いて以下の如き組成物を攪拌下、80℃に於いて40分間反応させた。

ヒドロキシエチル化アミロース	2.0 重量部
水	5.0 重量部
エタノール	5.0 重量部
アニオン型界面活性剤	1 重量部

殺菌剤(カチオン型界面活性剤) 1 重量部

グルタルアルデヒド 5 重量部

この場合一部不溶化したものが析出して、反応系が若干白濁した。次にモノニアミン重合部を配合し、80℃で30分攪拌し反応させると、系は若干黄色を帯びるが再び可溶化され透明となった。この反応液は安定であり、室温で一年放置しても沈殿を生じたり、著しく変色したりすることはない。

このものはガラス、各種のプラスチック類、金属面に塗布すると優れた防錆、防結露効果を示すものであった。

実施例 2

メチル・ヒドロキシプロピル化セルローズ

(重合度550、エーテル化度0.36) 1.0 部

水 900 部

グリオキザール 2 部

酒石酸 0.2 部

上記配合物を60℃で2時間、攪拌、反応させると、当初透明均一に溶けていた変性セルローズが一部析出して系が白濁する。次にモノエチルアミ

シン2水を系に添加し、更に40℃で30分間攪拌、反応させ、再可溶化させる。このものは金属の鏡面に塗布すると高湿時に防錆性を示すものであり、しかも乾燥くりかえしに対しても極めて良好な耐久性を示すものである。しかも強酸時の塗膜の強度並びに密着性がすぐれていて、まさつによっては容易にははくりしないものである。

特許出願人 住友ペークライト株式会社